

## Bi를 첨가한 백색 LED용 ZnS:Mn 황색형광체의 발광특성

정중훈 · 유 일<sup>†</sup>

동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

## Luminescent Characteristics of Bi Co-doped ZnS:Mn Yellow Phosphors for White Light Emitting Diodes

Jong-Hun Jung and Il Yu<sup>†</sup>

Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan,  
Busan 614-714, Korea

(2010년 10월 20일 접수 : 2010년 12월 7일 최종수정 : 2010년 12월 7일 채택)

**Abstract** Bi co-doped ZnS:Mn,Bi yellow phosphors for white light emitting diodes were prepared by the conventional solid-state reaction method. The optical and structural properties of ZnS:Mn,Bi phosphors were investigated by x-ray diffraction, scanning electro microscopy and photoluminescence. ZnS:Mn,Bi phosphors showed XRD patterns of hexagonal structure. The photoluminescence of ZnS:Mn,Bi phosphors showed spectra extending from 480 to 700 nm, peaking at 580 nm. The photoluminescence of 580 nm in the ZnS:Mn,Bi phosphors was associated with the  $4T_1 \rightarrow 6A_1$  transition of the  $Mn^{2+}$  ions. The highest photoluminescent intensity of the phosphors under 405 nm and 450 nm excitation was obtained at Bi concentration of 7 mol%. The optimum mixing conditions with epoxy and yellow phosphor for white light emitting diodes were observed in a ratio of epoxy:yellow phosphor of 1:3.5. The CIE chromaticity of the white LED at the 1:3.5 ratio was  $X = 0.3454$  and  $Y = 0.2449$ .

**Key words** ZnS, Luminescence, Mn, Bi, LED.

### 1. 서 론

LED (Light Emitting Diode)는 P-N 접합 부근이나 활성층에서 전자와 홀의 결합에 의해 빛을 방출하는 소자로 LCD용 백라이트, 자동차 헤드램프, 일반조명 등으로 그 용도가 점차 확대되고 있다. LED는 반도체 소자로 이루어져 있기 때문에 백열등 등의 다른 발광소자에 비해 신뢰성이 높고, 전력소비는 기존 전구의 1/12에 불과하고, 수명은 전구의 100배 이상인 반면, 반응속도는 기존 전구보다 1000배 이상 빠른 특징이 있다. 또한 LED는 백열전구 등과 달리 단색에 가깝고, 어떤 반도체 재료를 선택하느냐에 따라 적색, 오렌지, 녹색, 청색 등 다양한 파장의 칼라 구현이 가능하다.<sup>1)</sup>

백색 LED를 구현 하는 방법에는 크게 두 가지로 청색 LED칩 위에 황색 형광체 YAG:Ce ( $Y_3AlO_{12}:Ce^{3+}$ )를 도포하여 백색 LED를 구현하는 방법과 근자외선 LED 칩에 적색, 녹색, 청색의 형광체를 조합하여 구현하는 방법으로 나눌 수 있다.<sup>2)</sup> 청색 LED와 황색 형광체를 이용하는 방법은 청색과 황색의 파장 간격이 넓기 때문에 CT (Color

Temperature)와 CRI (Color Rendering Index)의 조절이 어렵다는 단점이 있다. 근자외선 LED칩을 이용한 백색 LED는 아주 넓은 파장대의 스펙트럼을 가지고 있어 색안정성의 확보와 CT, CRI의 조절이 가능하나 발광 효율이 낮은 단점이 있어 발광 효율을 더욱 개선할 필요가 있다.<sup>3)</sup> 기존 보고에 의하면 발광효율의 개선을 위해 ZnS:Mn 형광체에 활성이온(activator)으로 Cu, Cl, Ag 등을 첨가한 연구가 많이 진행되어 왔다. 하지만 기존의 ZnS 형광체는 254 nm 나 365 nm를 여기원으로 발광특성을 연구하였다. 백색 LED에 적합한 형광체를 연구하기 위해서는 LED 칩에서 나오는 405나 450 nm의 빛을 여기원으로 발광할 수 있는 형광체를 연구 하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 405 nm와 450 nm 여기에 적합한 형광체를 얻기 위해 ZnS:Mn,Bi 형광체를 공기중에서 고상반응법으로 만들어 Bi의 농도 변화에 따른 결정성과 입자의 형태를 조사하였고, 405 nm와 450 nm 여기조건에 따른 발광 특성을 연구하였다.

### 2. 실험 방법

ZnS:Mn 형광체의 모체와 활성제로 ZnS (Aldrich, 99.9%),

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr

MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Chemicals, 99.99%), Sulfur (Kanto chemical, 99.9%), Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(Aldrich 99.999%) 용제로 NH<sub>4</sub>Cl (Tedia, 99.99%)을 출발 원료로 사용하였다. Mn의 농도는 0.5 mol%, 용제로 사용되는 NH<sub>4</sub>Cl의 농도는 15 mol%로 고정 하고, Bi의 농도를 0~10 mol%로 변화시켰다. 볼 밀과정을 통해 균일하게 혼합된 분말은 1000°C에서 4시간 동안 공기중에서 일반적인 고상반응법으로 형광체를 합성하였다. 백색 LED는 청색 LED 칩 위에 에폭시와 ZnS:Mn,Bi 형광체를 1:0 비율에서 1:4 비율까지 변화시켜 도포한 후, 150°C에서 2시간 동안 경화시켰다. 합성된 형광체의 결정구조 및 형태는 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD RIGAKU 社)와 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 확인하였다. Photoluminescence (PL)은 여기광원으로 Xe 램프 405 nm 와 450 nm를 사용해 발광특성을 조사 하였다. 발광스펙트럼과 LED특성은 DARSA PRO-5000을 이용하여 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였고, LED 특성은 2.7V의 전압을 인가하여 발광특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 Zn:Mn 형광체의 Bi 농도변화에 따른 ZnS:Mn,Bi 형광체의 XRD 패턴 결과이다. 그림에서와 같이 JCPDS의 비교에서 ZnS:Mn,Bi는 Bi 농도에 관계없이 (100), (101)면의 hexagonal 구조가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. Bi농도가 증가함에 따라 7 mol% 이상에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (122)와 (210) 면이 나타났고, ZnS의 hexagonal의 주피크(100)면은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크와 중첩되어 XRD 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 ZnS:Mn 형광체의 Bi 농도 변화에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Bi를 첨가하지 않

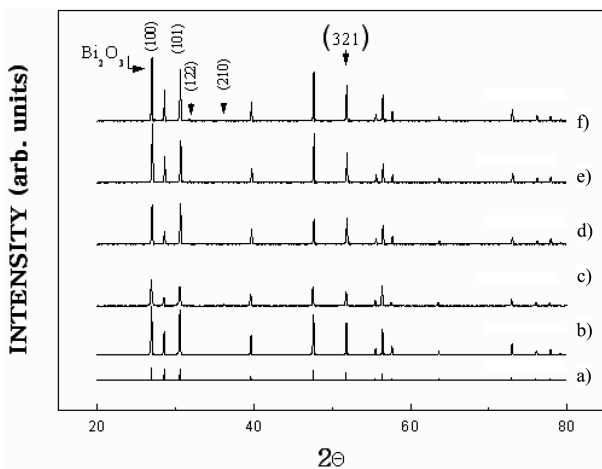


Fig. 1. XRD patterns of ZnS:Mn phosphors for various Bi concentration; a) ZnS, b) Bi 0 mol%, c) Bi 3 mol%, d) Bi 5 mol%, e) Bi 7 mol% and f) Bi 10 mol%.

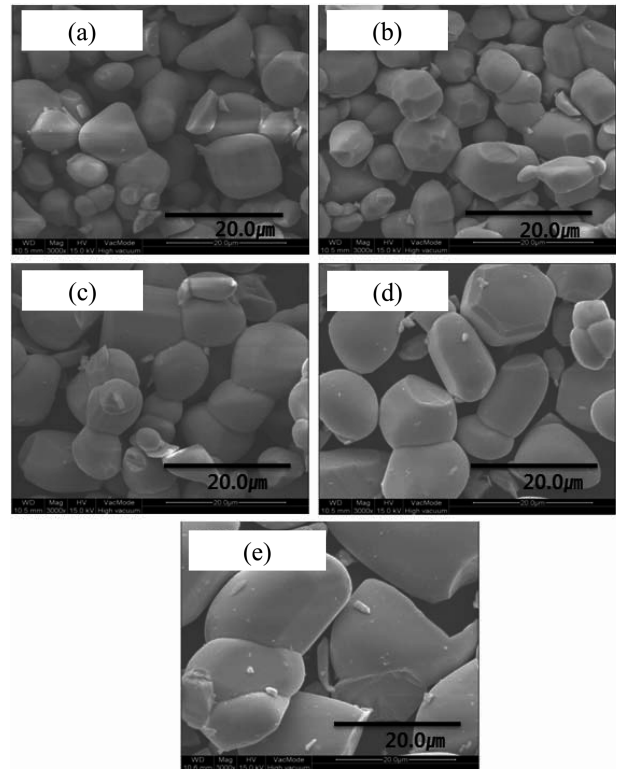


Fig. 2. SEM of ZnS:Mn phosphors for various Bi concentration. a) Bi 0 mol%, b) Bi 3 mol%, c) Bi 5 mol%, d) Bi 7 mol% and e) Bi 10 mol%.

은 ZnS:Mn 형광체의 입자 크기는 약 8 μm이고, Bi를 7 mol% 첨가한 입자의 크기는 약 13 μm 그리고 10 mol% 첨가한 경우는 약 23 μm로 증가하였다. 그리고 Bi 농도가 7 mol%까지는 입자표면이 깨끗한 것을 확인할 수 있었지만, Bi 농도가 10 mol%인 경우 미 반응한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 입자표면에 붙어 매끄럽지 못한 형상을 하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 발광효율의 저하를 야기시킬 수 있을 것으로 보여진다.

Fig. 3은 Xe-Lamp의 405 nm를 여기광원으로 하여 측정한 Bi 농도 변화에 따른 ZnS:Mn 형광체의 PL 스펙트럼이다. ZnS:Mn,Bi 형광체의 580 nm 부근에서 황색발광은 Mn<sup>2+</sup>의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>에서 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>으로 전이에 의한 피크이다.<sup>4)</sup>

기존의 연구결과에서 CaS:Bi는 Bi농도가 증가함에 따라 500 nm 부근의 PL세기가 증가하는 것으로 보고되어 있다.<sup>5)</sup> 본 연구에서도 그림에서와 같이 Bi농도를 7 mol% 첨가한 ZnS:Mn:Bi 형광체에서 500 nm 부근의 언저리는 Bi로 판단되어지는 피크가 나타났고, 이는 Bi농도가 증가하면서 500 nm 부근 피크의 세기는 감소하고 580 nm부근의 피크는 증가하였다. 이 같은 PL세기의 증가는 Bi<sup>3+</sup>에서 Mn<sup>2+</sup>로 에너지 전이에 의해 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G) 전이에 의한 황색 발광이 강해지게 된 것이라 생각된다.<sup>6)</sup>

즉, Bi<sup>3+</sup> 이온은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>에서 <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 준위로 전자 전이에 의한

581 nm~593 nm 영역에서 발광하며 Bi 농도가 증가하면서 580 nm 부근의  $\text{Bi}^{3+}$  이온에서  $\text{Mn}^{2+}$  이온으로 에너지 전이가 발생하여 발광세기가 증가한 것으로 판단된다. 그리고 발광세기는  $\text{Bi}^{3+}$  농도가 7 mol% 일때 가장 우수했으나 7 mol% 이상에서는 발광 세기가 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이 같은 결과는 앞의 XRD에서 나타난 미 반응  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 이 형광체 모체 내에서 killer로서 작용하고 또한 SEM 결과에서 Bi 10 mol% 첨가한 입자의 결정면이 고르지 못한 것이 원인인 것으로 생각되어진다.<sup>7)</sup>

Fig. 4는 450 nm 여기 시 Bi 농도에 따른 ZnS:Mn,Bi 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. ZnS:Mn,Bi의 발광 파장은 580 nm 였고, 450 nm로 여기한 시료와 마찬가지로 Bi 7 mol% 첨가 후 파장은 580 nm 부근의 황색 발광을 하는 것을 확인 할 수 있었다. ZnS:Mn,Bi 형광체에 Bi를 첨가함으로써 점차적으로 발광 특성이 향상

되는 것을 관찰 할 수 있었다. 405 nm 여기 결과와 동일하게 Bi 7 mol% 첨가한 형광체의 PL세기가 가장 좋게 나타났다.

Fig. 5는 ZnS:Mn 형광체의 Bi농도 변화에 따른 405 nm와 450 nm 로 여기 시킨 ZnS:Mn,Bi 형광체의 색좌표 변화를 CIE 좌표계로 나타낸 것이다. 405 nm 로 여기한 ZnS:Mn 형광체에 Bi를 첨가하지 않았을 경우, 색좌표는  $X = 0.5258, Y = 0.4709$  로 Bi의 농도가 7 mol%인 경우,  $X = 0.5346, Y = 0.4629$ 로 나타났다. 450 nm로 여기한 ZnS:Mn 형광체에 Bi를 첨가 하지 않았을 경우의 색좌표는  $X = 0.5258, Y = 0.4709$ 으로 나타났으며, Bi의 농도가 7 mol%인 경우  $X = 0.5346, Y = 0.4629$  로 나타났다. 그림에서와 같이 ZnS:Mn 형광체에 Bi를 첨가함에 따라 색좌표의 X는 증가하고, Y는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 6은 450 nm 파장의 빛을 발광하는 청색 LED칩 위

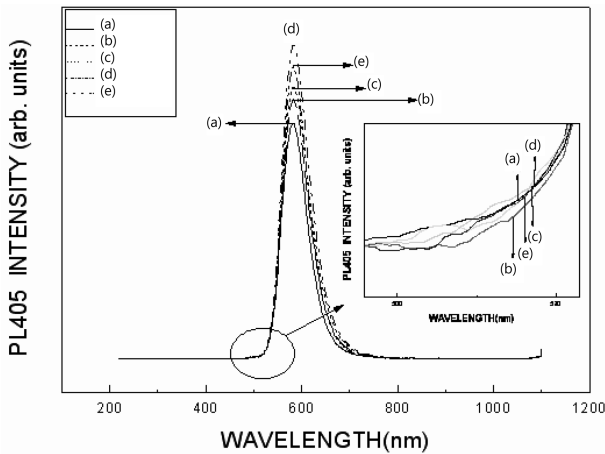


Fig. 3. PL spectra of ZnS:Mn phosphors for various Bi concentration under the 405 nm excitation. a) Bi 0 mol%, b) Bi 3 mol%, c) Bi 5 mol%, d) Bi 7 mol% and e) Bi 10 mol%.

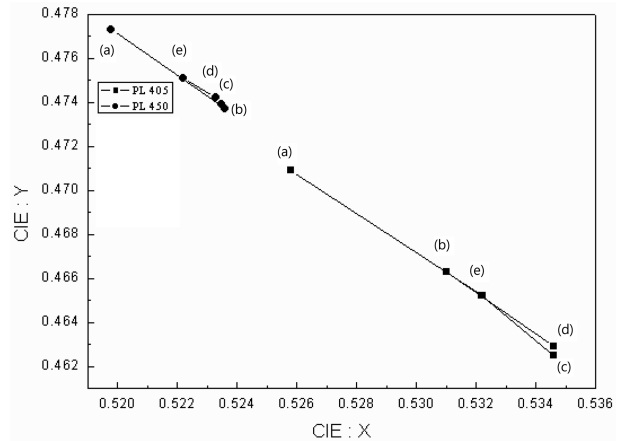


Fig. 5. CIE diagram of ZnS:Mn, Phosphors and ZnS:Mn,Bi Phosphors under the 405 nm excitation. a) Bi 0 mol%, b) Bi 3 mol%, c) Bi 5 mol%, d) Bi 7 mol% and e) Bi 10 mol%.

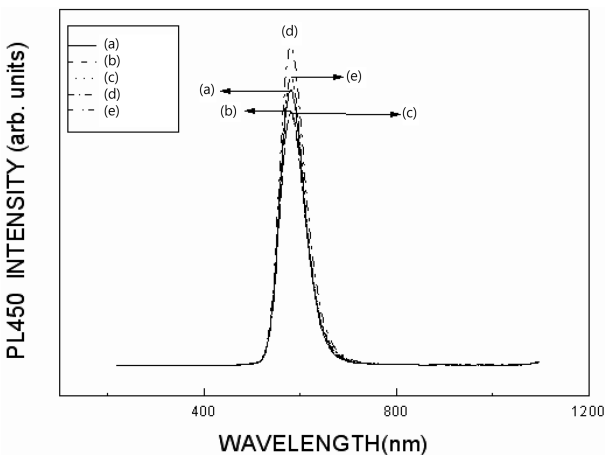


Fig. 4. PL spectra of ZnS:Mn phosphors for various Bi concentration under the 450 nm excitation. a) Bi 0 mol%, b) Bi 3 mol%, c) Bi 5 mol%, d) Bi 7 mol% and e) Bi 10 mol%.

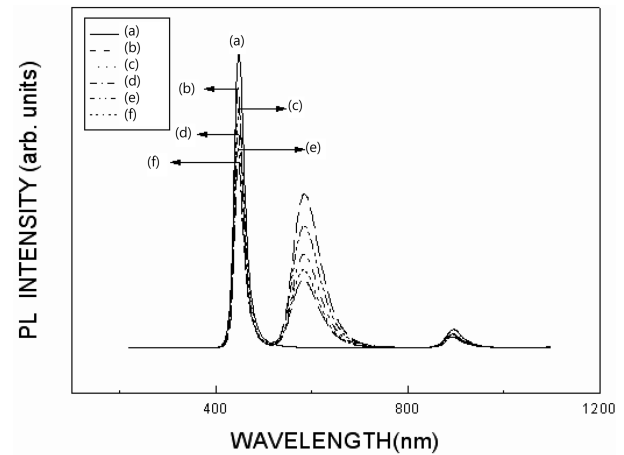


Fig. 6. PL spectra of ZnS:Mn phosphors for various Bi concentration under the 450 nm excitation. (a) 1:0, (b) 1:2, (c) 1:1.25, (d) 1:3, (e) 1:3.5 and (f) 1:4.

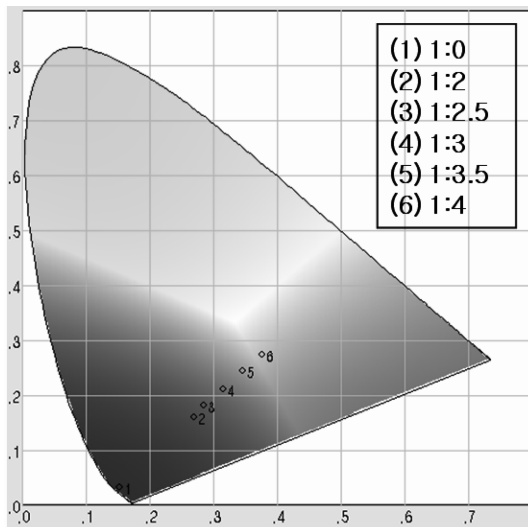


Fig. 7. CIE diagram of blue chip-based ZnS:Mn,Bi LED.

에 PL에서 발광세기가 가장 우수한 7 mol% Bi를 첨가한 형광체와 에폭시의 비율을 변화시켜 백색 LED의 발광 특성을 조사하였다. 에폭시와 형광체의 비율은 1:0에서 1:4 까지 변화시켜 주사기를 이용하여 LED 칩 위에 도포 하였다. 백색 LED의 발광은 그림에서와 같이 형광체의 비율이 증가할수록 450 nm의 세기는 감소하였고, 580 nm의 세기는 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 에폭시와 형광체의 혼합 비율 변화에 따른 LED의 색좌표를 나타내었다. 형광체의 비율이 증가할수록 색좌표가 백색으로 이동하는 것을 확인 할 수 있었다. 백색 LED는 에폭시와 형광체의 비율이 1:3.5 일 때 가장 백색에 가까운 빛을 보였다. 이때 색좌표는  $X=0.3454$   $Y=0.2449$  로 나타났다. 하지만 1:4의 비율에서의 발광색은 황색빛에 가까운 백색이 관찰되었다. 이때 색좌표는  $X=0.3764$   $Y=0.2748$  로 변화하였다.

#### 4. 결 론

ZnS:Mn,Bi 형광체를 공기중에서 고상반응법으로 제조하여 발광특성을 분석 하였다. XRD 결과, 형광체는 hexagonal 구조가 형성되는 것을 확인 할 수 있었다. PL 측정 결과, Xe 램프의 405, 450 nm 여기 시 580 nm 부근의 황색 발광은 Bi의 농도를 7 mol% 첨가 시 발광 세기가 가장 좋은 것으로 나타났다. Bi 첨가로 405 nm로 여기한 형

광체의 색좌표는  $X=0.5258$ ,  $Y=0.4709$  에서  $X=0.5346$ ,  $Y=0.4629$ 로 나타났고, 450 nm 에서는  $X=0.5258$ ,  $Y=0.4709$  에서  $X=0.5346$ ,  $Y=0.4629$  로 나타났다. 백색 LED 구현은 에폭시와 형광체의 비율이 1:3.5 일 때 가장 백색에 가까운 LED를 제작할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2010학년도 동의대학교 교내 연구비에 의해 연구되었음 (2010AA095).

#### 참 고 문 헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, p.343, Springer, Berlin (1997).
2. S. -S. Kweon, J. -Y. Park and Y. -D. Huh, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**(3), 145 (2006) (in Korean).
3. J. W. Moon, Y. H. Song, W. J. Park and D. H. Yoon, *J. Kor. Cryst. Growth & Cryst. Tech.*, **19**(1), 15 (2009) (in Korean).
4. J. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Park and S. D. Han, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Tech.*, **10**(4), 8 (2004) (in Korean).
5. H. S. Hwang, S. C. Kim and H. S. Choi, *Sae Mulli*, **30**(5), 516 (1990) (in Korean).
6. S. -D. Han, A. -K. Kwon, H. -S. Lee, C. -H. Han, J. -D. Kim and J. Gwak, *J. Kor. Sensor. Soc.*, **15**(5), 323 (2006) (in Korean).
7. W. J. Park, M. K. Jung, S. G. Yoon and D. H. Yoon, *J. Kor. Cryst. Growth & Cryst. Tech.*, **16**(3), 112 (2006) (in Korean).